

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-362052  
(43)Date of publication of application : 18.12.2002

---

(51)Int.CI. B41N 1/14  
G03F 7/00  
G03F 7/004

---

(21)Application number : 2001-172372 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC  
(22)Date of filing : 07.06.2001 (72)Inventor : SUZUKI YUKO  
SANADA TAKAYUKI  
HIROSE SUMIO

---

**(54) PLATE FOR OFFSET LITHOGRAPHIC PRINTING**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a printing plate in which as amount of elution of hydrophilic ingredients after immersing a photo-sensitive composition for 5 min is at most 0.1 g/m<sup>2</sup>, dampening water is hardly contaminated and refuse is little generated and in addition, it can be handled in a bright room and such operations as development and wiping are unnecessary and sensitivity, resolution and plate wear are excellent.

**SOLUTION:** An original plate for lithographic printing in which a hydrophilic resin photo-sensitive layer consisting of a photo-sensitive composition comprising a hydrophilic polymer, a polymer emulsion, a cross-linking agent, a photo-absorbing agent and a hydrophilic additive is a non-image part on a base directly or through another layer, is provided.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] the original edition for direct offset printing characterize by the hydrophilic component elution volume after dip the printing original edition in water for 5 minutes under a room temperature be two or less 0.1 g/m in the printing original edition which make the hydrophilic resin sensitization layer which consist of a photosensitive constituent which meet direct or other layers together on a substrate, and contain a hydrophilic polymer, a polymer emulsion, the coloring matter that have absorption in 700-1200 nm, a cross linking agent, and a hydrophilic additive the non-image section.

[Claim 2] The original edition for direct offset printing according to claim 1 characterized by a hydrophilic additive being an anion system surfactant.

[Claim 3] Claim 1 characterized by a hydrophilic additive being a sulfo succinic acid system surfactant, and the original edition for direct offset printing given in two [claim 4] Claims 1 and 2 characterized by a hydrophilic resin sensitization layer changing with laser radiation to oleophilic, and the original edition for direct offset printing given in three [claim 5] Claims 1, 2, and 3 characterized by the ability to use it for printing, without performing development in a hydrophilic resin sensitization layer after laser radiation, and a direct offset plate given in four

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention can be dealt with also at the version for printing, and a \*\* room, can be drawn with direct laser light for a version, and is excellent in sensibility, and its actuation of development, wiping, etc. is unnecessary, and it is exposed in the version excellent in various printing properties, such as resolution, halftone dot repeatability, and print durability, for lithography, especially the light of a near infrared region, and relates to the version for offset printing using dampening water.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In connection with the advance of the digitization technique of the latest information, and the high increase in power of laser, the CPT compatible printing version which scans laser, and is drawn and engraved to a direct lithographic plate is put in practical use. Since the system especially using near-infrared laser can perform the handling of the printing version at a \*\* room, it has spread in recent years and steadily.

[0003] The near-infrared laser [ which has already been marketed ] compatible printing version for CPT has many which carry out alkali development like the conventional PS plate. However, since near-infrared laser can raise laser power, it is possible to engrave by the new mechanism which does not use the approach which is eluted and removes the laser radiation section or the non-irradiated section in alkali development.

[0004] As an unnecessary version of a development, the version of a configuration of having carried out the laminating of the \*\* ink layer of silicone resin to JP,7-314934,A on the light absorption layer of inorganic systems, such as titanium or a titanic-acid ghost, is developed. Although already marketed, a silicone resin layer crawls ink, this version serves as the non-streak section, and the streak section is formed of the exposure of near-infrared laser. However, only by the exposure of laser, the silicone resin layer of the exposure section needs wiping actuation, in order not to be removed but to remove the silicone resin layer of the exposure section before printing. When wiping of this silicone resin is inadequate, ink does not fully adhere to the exposure section, i.e., the streak section, but a defect arises, and it cannot print well.

[0005] Moreover, for example, the version which comes to carry out the laminating of a hydrophilic layer or the \*\* ink layer to the light absorption layer which distributed carbon black on the substrate at the nitrocellulose on it is indicated by JP,6-199064,A. This version is the exposure approach by the ablation which a light absorption layer, the hydrophilic layer on it, or a \*\* ink layer is removed [ ablation ] by the pyrolysis of a light absorption layer, and makes the base front face of parent ink nature expose. Although this version can be dealt with also at a \*\* room and the development is unnecessary, a hydrophilic layer or a \*\* ink layer does not absorb light, but is heated by the heat from a light absorption layer. Therefore, since great energy is needed for removal of a light absorption layer and the hydrophilic layer on it, or a \*\* ink layer, it not only needs long time amount or high power for exposure, but the temperature rise of this layer is inadequate for a hydrophilic layer and a \*\* ink layer decomposing, and this layer is forcibly blown away by the force which hardly decomposes and is generated in the case of the pyrolysis of a light absorption layer. Therefore, the minute dust originating in the removed hydrophilic layer or \*\* ink layer and the dust originating in the decomposition product of a light absorption layer carry out scattering deposition so much around the exposure section of a version, the property in which ink does not adhere by adhesion of this dust in the unexposed section deteriorates, and a greasing and a printing defect are caused. Furthermore, this dust exfoliated from the version gradually during printing, and there was a fault that printed matter imprinted.

[0006] Moreover, the version which does not perform alkali development which used self-dispersibility thermoplastics is reported by JP,9-127683,A. This is the approach of dissolving and removing the resin of a laser a non-irradiated part with dampening water of exposing the anodized aluminum front face of a substrate by "dampening water development." Since the amount of impurities dissolved in water even if it carries out circulation filtration for dampening water in order to remove the unexposed section with a dampening water roller within a printing machine increases, it becomes easy to generate a greasing. Since it is necessary to exchange dampening water frequently again, a burden is placed to an operator. Since contamination of an inking roller or a blanket is furthermore also produced, the problem of dust is not escaped. Since in addition to these a version is attached in a printing machine and it prints immediately after dampening water development, gum length cannot be performed on an anodized aluminum front face. Therefore, the hydrophilic property of the non-streak section is inadequate, and a greasing is caused.

#### [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The printing version for the conventional CPT is holding various troubles,

such as contamination of the trouble by a left thing or generating of dust, and dampening water, as mentioned above in the case of removal of the laser radiation section or the non-irradiated section, and development of the version for CPT which improved these troubles was desired strongly. That is, the laser radiation section is the version which has the sensitization layer which changes from a hydrophilic property to oleophilic, and the technical problem of this invention is that a hydrophilic component cannot be easily eluted due to dampening water at the time of printing, and a surface hydrophilic property offers the printing version from which after long duration printing does not change. Furthermore it can be dealt with at a \*\* room, and development and wiping actuation are developing the photosensitive constituent used for the printing version for CPT which was excellent in various printing properties, such as sensibility, resolution, a greasing, and a printing defect, unnecessarily, and the sensitization layer of the version.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. inquired wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem, and he completed this invention.

[0009] That is, this invention can be specified according to the following matters.

[0010] (1) the original edition for direct offset printing characterize by the hydrophilic component elution volume after dip the printing original edition in water for 5 minutes under a room temperature be two or less 0.1 g/m in the printing original edition which make the hydrophilic resin sensitization layer which consist of a photosensitive constituent which meet direct or other layers together on a substrate, and contain a hydrophilic polymer, a polymer emulsion, the coloring matter that have absorption in 700-1200 nm, a cross linking agent, and a hydrophilic additive the non-image section.

[0011] (2) The original edition for direct offset printing given in (1) characterized by a hydrophilic additive being an anion system surfactant.

[0012] (3) (1) characterized by a hydrophilic additive being a sulfo succinic acid system surfactant, and the original edition for direct offset printing given in (2).

[0013] (4) (1) characterized by a hydrophilic resin sensitization layer changing with laser radiation to oleophilic, (2), and the original edition for direct offset printing given in (3).

[0014] (5) It is a direct offset plate the claim (1) characterized by the ability to use it for printing, (2), (3), and given in (4), without performing development in a hydrophilic resin sensitization layer after laser radiation.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The original edition for printing in this invention has an insoluble photosensitive constituent in water through direct or other layers on a substrate.

[0016] [Photosensitive constituent] The photosensitive constituent which forms the sensitization layer of the original edition for printing in this invention is explained first. A photosensitive constituent comes to contain a hydrophilic polymer, a POHORIMA emulsion, the coloring matter that has absorption in 700-1200nm, a cross linking agent, and a hydrophilic additive. What has possible dissolving in an organic solvent mixable with a hydrophilic polymer here into the ratio of not only a thing but the water which dissolves in water completely, and arbitration, and dissolving the solution in water, the thing which adsorbs water, and the thing absorbed and swollen are also included. As an example of a hydrophilic polymer, the thing of a publication can be used for application of new and a water-soluble polymer, "commercial-scene" CMC, etc. Specifically, there is the following.

[0017] As a [hydrophilic polymer] hydrophilic-property polymer, it is polymer [ which has hydrophilic substituents, such as an amide group, a carboxyl group and its alkali metal or an amine salt, a hydroxyl group a sulfonic group and its salt, the amino group and its salt, a phosphonic acid radical and its salt, a sulfonamide radical, a polyoxyethylene radical, and a polyoxypropylene radical, in a side chain ] and also polyoxyethylene system polymer, polyoxypropylene system polymer, and polyoxyethylene -. A polyoxypropylene system polymer, a cellulose system polymer, gelatin, etc. are mentioned. Also in these hydrophilic polymers, it sets to this invention. When a photosensitive constituent is used for the sensitization layer of a lithographic plate, a sensitization layer is asked for a water resisting property, and it is necessary to insolubilize in water according to bridge formation etc. this hydrophilic polymer from the point of the ease of carrying out of insolubilization in this water etc. The polymer which has the hydrophilic substituent chosen from an amide group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphonic acid radical, and a hydroxyl group in one sort or a two or more sort side chain, For example, one sort or the polymer and polyvinyl alcohol system polymer which carried out the two or more sort polymerization, a cellulose system polymer, gelatin, etc. are desirable in the partial saturation monomer which has the above mentioned hydrophilic substituent in a side chain.

[0018] If the partial saturation monomer used in one sort or the polymer which carried out the two or more sort polymerization in the partial saturation monomer which has the above mentioned hydrophilic substituent in a side chain is explained to an example, as a partial saturation monomer which has an amide group in a side chain, the amidation monomer of dibasic acids, such as acrylamide (meta) of no permuting or a permutation, an itaconic acid, a fumaric acid, and a maleic acid, N-vinyl acetamide, N-vinyl formamide, N-vinyl pyrrolidone, etc. will be mentioned.

From that of no permuting or permutation (meta) acrylamide, as an example Acrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N, and N-dimethyl (meta) acrylamide, (Meta) N-ethyl (meta) acrylamide, N, and N-diethyl (meta) acrylamide, N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, Die acetone (meta) acrylamide, methylol (meta) acrylamide, methoxymethyl (meta) acrylamide, butoxy methyl (meta) acrylamide, sulfonic-acid propyl (meta) acrylamide, acryloyl morpholine (meta), etc. are mentioned. Moreover, in the case of the amidation monomer of dibasic acids, such as said itaconic acid, you may be amide ester by which one [ the diamide by which the carboxyl group of both monoamide by which one carboxyl group was amidated was amidated, and /

further] carboxyl group was amidated, and the carboxyl group of another side was esterified.

[0019] As a partial saturation monomer which has a carboxyl group in a side chain, carboxyl group content partial saturation monomers, such as monoester of 2 base partial saturation acids, such as an acrylic acid (meta), a fumaric acid, a maleic acid, and its anhydride, or these 2 base partial saturation acid and monoamide, etc. are mentioned. In the monomer which has these carboxyl groups, this carboxyl group may be neutralized by inorganic bases and ammonia, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, or amines. Moreover, after carrying out a polymerization, you may neutralize.

[0020] As a partial saturation monomer which has a sulfonic group in a side chain A vinyl sulfonic acid, sulfoethyl (meta) acrylate, an acrylamide (meta) methyl propane sulfonic acid, To vinyl methylsulfonic acid, isopropanal \*\* nil methylsulfonic acid, and an acrylic acid (meta), ethylene oxide, Or the sulfate of the alcohol which added propylene oxide A (elemi Norian RS-30 [ for example, ] of Sanyo Chemical Industries, Ltd.) AKURIRO (meta) yloxy ethyl sulfonic acid, The ester of monoalkyl sulfo succinate and the compound which has an allyl group The resultant of for example, (elemi Norian JS2 of Sanyo Chemical Industries, Ltd., the radio-and-TV mull S-180 of Kao Corp. or S180A), monoalkyl sulfo succinate, and glycidyl (meta) acrylate, and Antox of Japanese Emulsifier MS60 grade is mentioned. In the monomer which has these sulfonic groups, this sulfonic group may be neutralized by inorganic bases and ammonia, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, or amines. Moreover, after carrying out a polymerization, you may neutralize.

[0021] As a partial saturation monomer which has a phosphonic acid radical in a side chain, a vinyl phosphoric acid, phosphoric-acid monochrome (2-hydroxyethyl) (meta) acrylate, the monochrome (2-hydroxyethyl) (meta) acrylate of phosphoric-acid monoalkyl ester, etc. are mentioned. In the monomer which has these phosphonic acid radicals, this phosphonic acid radical may be neutralized by inorganic bases and ammonia, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, or amines. Moreover, after carrying out a polymerization, you may neutralize.

[0022] Moreover, as a partial saturation monomer which has a hydroxyl group, ethylene oxide, the monomer which carried out propylene oxide addition, the methoxymethyl (meta) acrylamide which is the condensate of methylol (meta) acrylamide, this methylol (meta) acrylamide, and methyl alcohol and butyl alcohol, butoxy methyl (meta) acrylamide, etc. are mentioned to hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxy butyl (meta) acrylate, and these (meta) acrylate.

[0023] in addition — this invention — it can set — the above — " (meta) — an acrylic — " — acrylate (meta) — " — bitter taste (meta) — a roil — " — etc. — a publication — respectively — both an acrylic, methacrylic one, acrylate and methacrylate, acryloyl, and meta-acryloyl — meaning .

[0024] If a polyvinyl alcohol system polymer is further explained to a detail, completeness or the polymer obtained by carrying out partial hydrolysis and the formation of a partial formal of this polymer, acetalization, a butyral-ized polymer, etc. will be mentioned in the homopolymers and copolymers of a fatty-acid vinyl monomer, such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl.

[0025] The original edition for printing in [cross linking agent] this invention has an insoluble sensitization layer in the water which contains a photosensitive constituent on a substrate. In order to make a sensitization layer insoluble in water, three-dimensions bridge formation of the hydrophilic polymer is usually carried out using a cross linking agent. When constructing a bridge, a cross linking agent and the cross-linking functional group which reacts must usually be introduced into a hydrophilic polymer. Although it changes as an example of a cross-linking functional group with classes of cross linking agent to be used, a hydroxyl group, a carboxyl group and its alkali metal and amine salt, a sulfonic group and its alkali metal, an amine salt, a phosphoric-acid radical and its alkali metal and amine salt, an amide group, the amino group, an isocyanate radical, a glycidyl group, an oxazoline radical, etc. are mentioned, for example. What is necessary is just to copolymerize glycidyl (meta) acrylate etc. as a partial saturation monomer which has a glycidyl group for the partial saturation monomer which has these functional groups to introduce these cross-linking functional groups, for example, the partial saturation monomer which has the above mentioned hydroxyl group, the partial saturation monomer which has a carboxyl group, and the partial saturation monomer which has a sulfonic group further.

[0026] Furthermore, in the hydrophilic polymer of this invention, in order to raise the effectiveness of this invention further in addition to the partial saturation monomer which has said hydrophilic substituent, and the partial saturation monomer which has a cross-linking functional group, the other partial saturation monomers which can be copolymerized can also be copolymerized. As a partial saturation monomer which can be copolymerized, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, methoxy (C1-C50) ethylene glycol (meta) acrylate, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Iso polo nil (meta) acrylate, adamantanyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl acetate, etc. are mentioned.

[0027] What is necessary is just to raise the water resisting property of a sensitization layer by carrying out crosslinking reaction of the hydrophilic polymer to water by making the hydrophilic polymer of this invention into said hydrophilic polymer as a cross linking agent used for constructing a bridge at insolubility. The reaction of a publication can be used for "cross linking agent handbook" TAISEI CORP. edited by Tousuke Kaneko and Shinzo Yamashita (Showa 56) about the combination of a cross linking agent and a functional group. For example, the carboxyl group which is a cross-linking functional group in a hydrophilic polymer, a sulfonic group, a hydroxyl group, a glycidyl group, the well-known polyhydric-alcohol compounds that react with an amide group depending on the case, a multiple-valued carboxylic-acid compound, its anhydrides and multiple-valued glycidyl compounds (epoxy

resin), multiple-valued amine compounds, polyamide resin, multiple-valued isocyanate compounds (block isocyanate is included), oxazoline resin, amino resin, glyoxal, etc. are mentioned. Also in the cross linking agent described above in this invention, the curing agent for epoxy resins, such as well-known various multiple-valued glycidyl compounds (epoxy resin), oxazoline resin, amino resin, and a multiple-valued amine compound, polyamide resin, and glyoxal are desirable from a cure rate, the stability of a photosensitive constituent and the hydrophilic property of a sensitization layer, waterproof balance, etc. As amino resin, the modified resin of well-known melamine resin, a urea-resin, benzoguanamine resin, glycoluryl resin, etc. and these resin, for example, carboxy denaturation melamine resin etc., is mentioned. Moreover, when using amino resin for tertiary amine in case the above mentioned glycidyl compound is used in order to promote crosslinking reaction, acid compounds, such as Para toluenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, and an ammonium chloride, may be used together.

[0028] The polymer emulsion used for the photosensitive constituent of [polymer emulsion] this invention may point out the solution which the polymer particle distributed in water, and a self-emulsification mold or a compulsive emulsification mold is sufficient as it. This is made from an emulsion polymerization, a suspension polymerization, graft polymerization, etc. Conjugated diene system butadiene rubber system emulsions, such as an urethane emulsion, an acrylic resin (meta) system emulsion, a styrene system, a vinyl acetate system, and a vinylidene-chloride system emulsion, etc. are mentioned. The monomer used for these may use not only one kind but two kinds or more. The phase separation structure of the hydrophilic polymer phases over which the sensitization layer constructed the bridge when these were added, and these oleophilic resin phases — \*\* — it becomes.

[0029] In the photosensitive constituent of [coloring matter] this invention, as a light absorption agent, in order to make the handling by the \*\* room possible, the point of having an absorption region in 800-860nm which is the oscillation wavelength of the high power semiconductor laser with which especially the commercial scene is presented, and excelling in sensibility, a decomposition property, etc. to organic coloring matter is desirable 700-1200nm. As organic coloring matter, a cyanine system compound, a poly methine system compound, a phthalocyanine system compound; a naphthalocyanine system compound, an anthra cyanine system compound, a porphyrin system compound, an azo system compound, a benzoquinone system compound, a naphthoquinone system compound, dithiol metal complexes, and the metal complexes of diamine are mentioned. Moreover, two or more kinds of coloring matter may be mixed. Furthermore, you may use together with inorganic light absorption agents, such as carbon black.

[0030] Decomposition takes place rapidly, being accompanied by a lot of generation of heat, if the light absorption agent of this invention absorbs laser light. The emulsion of a sensitization layer is fused with the heat, or disassembly of some hydrophilic substituents of a hydrophilic polymer or principal chains takes place, and the hydrophilic property of a sensitization layer can be changed into lipophilic (ink) nature. Therefore, there is little deposition of a decomposition product and the reinforcement of the streak section does not fall, either.

[0031] Using dispersedly is possible when to the hydrophilic polymer which the light absorption agent used for this invention uses, and using for a photosensitive constituent. The particle diameter of this compound at the time of distributing is usually 0.5 on an average, although based on the thickness of the sensitization layer of a lithographic plate, and resolution. Below mum is desirable. The approach of distributing has a sand mill, a paint shaker, 3 rolls, a method of making a slurry collide with the bottom of pressurization at high speed, etc.

[0032] As a hydrophilic additive used for [hydrophilic additive] this invention, what is dissolved in water or an organic solvent is desirable. Although any compounds can be used if an operation to which the hydrophilic property of the printing version front face is raised, and dampening water sticks with this hydrophilic additive to a front face immediately after printing initiation is carried out, especially the thing currently called especially a surfactant and a surface treatment agent is desirable. current — although various hydrophilic additives can come to hand — a hydrophilic surfactant given in "special function surfactant" CMC publication (1986) — it is usable. An example is shown below.

[0033] As a nonionic activator, a polyethylene-glycol mold, for example, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene polypropylene glycol ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, etc. A polyhydric-alcohol mold, for example, an alkyl alkanol amide, a glycerine fatty acid ester. There is an activator of cane-sugar fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, the activator that used coconut oil and castor oil as the raw material, a polyethylene glycol, the alkylphenyl ether and alkyl ether, the alkyl allyl compound ether, and a lauryl ether system etc. Moreover, as a cation system activator, there are a primary amine salt system, a secondary amine salt system, a tertiary amine salt system, a quarternary-ammonium-salt system, the fourth class pyridinium salt system, a lauryl imidazoline system, an alkylamine system, etc. As a both-sexes activator, the thing of both ionicity, such as an alkyl betaine system, an amino acid mold, a sulfonic acid type, a sulfate mold, a phosphoric ester mold, an amine-oxide mold, a polyoxyethylene alkylamine mold, a polyalkylene polyamine mold, a polyethyleneimine mold, a carboxylic-acid mold, and a sulfate mold, can be used. Moreover, as an anion system activator, there are sodium salt of the formalin condensate of a sulfonate system, for example, alkylphenyl sulfonic-acid sodium, alkyl naphthalene sulfonic-acid sodium, alkyl sodium allylsulfonate, naphthalene sulfonic-acid sodium, and a naphthalene sulfonic acid, polyoxyethylene alkyl sulfo sodium succinate, dialkyl sulfo succinate sodium, dialkyl sulfo succinate sodium, etc. Moreover, there are a carboxylate system, for example, dialkyl succinate sodium, monoalkyl succinate sodium, polycarboxylic acid, etc. A sulfate salt system, for example, alkyl diphenyl sulfuric-acid oxide, alkyl-sulfuric-acid ester, higher-alcohol sulfate sodium, polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ether sodium, or ammonium is mentioned. Moreover, a phosphoric ester salt system, for example, alkyl ether phosphoric ester sodium, alcoholic phosphoric

ester sodium, etc. can be used. Especially since especially dialkyl succinate sodium or a monoalkyl sulfo succinate sodium system cannot be easily eluted even if a sensitization layer front face gets wet in water, they are desirable. Two more or more kinds of additives may be used for coincidence.

[0034] In the photosensitive constituent of [presentation of sensitization layer] this invention A hydrophilic polymer. The operating rate of a polymer emulsion, a cross linking agent, a light absorption agent, and a hydrophilic additive from the hydrophilic property of the sensitization layer of a lithographic plate, waterproof balance, or the point of various printing properties By solid content, 97 – 10 % of the weight of hydrophilic polymers, 80 – 10 % of the weight of polymer emulsions, 3 – 50% of cross linking agents, and a light absorption agent and a hydrophilic additive have 2 – 20 % of the weight, and 0.01 – 5 desirable % of the weight respectively to a total of 100% of the weight of the solid content of said hydrophilic polymer, a polymer emulsion, and a cross linking agent. 50 – 20 % of the weight of hydrophilic polymers, 70 – 420 % of the weight of polymer emulsions, 5 – 240% of cross linking agents, and a light absorption agent and a hydrophilic additive have 5 – 15 % of the weight, and 0.1 – 4 still more preferably desirable % of the weight respectively to a total of 100% of the weight of the solid content of said hydrophilic polymer, a polymer emulsion, and a cross linking agent. When light absorption agents are under 2 weight sections, even if it exceeds 20 weight sections, it becomes [ sensibility does not become high beyond anticipation and ] disadvantageous at economical efficiency and is not desirable preferably [ sensibility is low and ]. Moreover, if [ than \*\* and 5 weight sections ] more [ there is a case where the hydrophilic property of a photosensitive constituent front face is low, and printing becomes impossible when there are few hydrophilic additive cross linking agents than the 0.01 weight section and ], it may have a bad influence on bridge formation of a photosensitive constituent.

[0035] In this invention a hydrophilic polymer from the hydrophilic property of the exposure section of the sensitization layer of a lithographic plate, waterproof balance, and the ease of being mixed with an emulsion and the point of various printing properties The part of the partial saturation monomer which has an amide group and a hydroxyl group 20 – 100 % of the weight, The polymer which the part of the partial saturation monomer of 0 – 60 % of the weight and others becomes from 0 – 50 % of the weight is desirable still more desirable, and the part of the partial saturation monomer which has a cross-linking functional group The part of the partial saturation monomer in which the part of the partial saturation monomer which has an amide group and a hydroxyl group has a cross-linking functional group 40 to 100% of the weight is [ the part of the partial saturation monomer of 0 – 50 % of the weight and others ] 0 – 50 % of the weight. A hydrophilic substituent however, only in the case of an amide group The part of the partial saturation monomer in which the part of the partial saturation monomer which has an amide group has a cross-linking functional group 40 to 97% of the weight 3 – 50 % of the weight, and the polymer which the part of other partial saturation monomers becomes from 0 – 50 % of the weight desirable still more preferably The part of the partial saturation monomer in which the part of the partial saturation monomer which has an amide group has a cross-linking functional group 50 to 95% of the weight is [ the part of the partial saturation monomer of 5 – 40 % of the weight and others ] 0 – 50 % of the weight. In addition, although it is also the partial saturation monomer which the partial saturation monomer which has an amide group and a hydroxyl group is a partial saturation monomer which has a hydrophilic substituent, and has a cross-linking functional group, in the presentation of the aforementioned hydrophilic polymer, the partial saturation monomer which has an amide group, a carboxyl group, a hydroxyl group, and a sulfonic group shall regard it as the partial saturation monomer which has a hydrophilic substituent, and shall not be calculated as a partial saturation monomer which has a cross-linking functional group.

[0036] Although it comes to prepare an insoluble sensitization layer in the water containing the photosensitive constituent described above to the substrate in the original edition for lithography of [substrate] this invention As an example of the substrate used, under the present circumstances, an aluminum plate, a steel plate, a stainless plate, Metal plates, such as a copper plate, the alloy plate of these metals, polyester, nylon, polyethylene, Plastic film and papers, such as polypropylene, a polycarbonate, ABS plastics, and cellulose acetate, the paper which carried out the aluminum foil lamination, metal vacuum evaporationo paper, a plastic film laminated paper, etc. are mentioned. The thickness of these substrates is usually about 100–500 micrometers, although there is especially no limit. Moreover, these substrates may perform surface treatment, such as oxidation treatment, phosphoric-acid zinc processing, sandblasting processing, and corona discharge treatment, for amelioration of adhesion etc. A cheap aluminum plate is [ that handling is easy and it is especially hard to rust ] desirable. Since a substrate will not be extended even if it performs long duration printing if an aluminum plate is furthermore used, it is suitable for color printing of four or more colors.

[0037] Moreover, in order to improve adhesion with a sensitization layer or to prevent diffusion of heat, a substrate layer may be used by the polymer. In this case, it sticks, and it can be used if it is the polymer with a mechanical strength of a substrate and a sensitization layer. A substrate layer may construct a bridge and does not need to construct a bridge. Moreover, you may dissolve and apply to an organic solvent.

[0038] What is necessary is to apply the solution containing the photosensitive constituent of this invention to a substrate, to dry and just to harden, in order to prepare a sensitization layer in the [manufacture of sensitization layer] aforementioned substrate. What is necessary is just to usually use a bar coating machine, a roll coater, a blade coating machine, a gravure coating machine, a curtain flow coater, a die coating machine, a dip coater, a spray method, etc., for example, although it changes with viscosity, spreading rates, etc. of a solution which are applied as an approach of applying.

[0039] Under the present circumstances, various additives, such as a defoaming agent, a leveling agent, a HAJIKI inhibitor, and a coupling agent, may be used for a spreading solution for [ for defoaming of a spreading solution ] smoothing of the spreading film.

[0040] Moreover, in order to improve the properties of a sensitization layer, such as a water resisting property, organic and an inorganic filler may be used. the phase separation structure of the hydrophilic polymer phases over which the sensitization layer constructed the bridge when these were added, and these oleophilic resin phases — \*\* it becomes.

[0041] After applying the solution of a photosensitive constituent, it heats and a bridge is constructed in desiccation and a hydrophilic polymer. Whenever [ stoving temperature ] is usually about 50–200 degrees C. Although especially a limit does not have the thickness of this sensitization layer, about 0.5–10 micrometers is usually desirable.

[0042] In the original edition for printing of this invention, after forming a sensitization layer, in order to protect this sensitization layer, the laminating of the film may be carried out on a sensitization layer.

[0043] [the outline of the property of a sensitization layer] — the sensitization layer of this invention is explained in detail below. The version for the lithography of this invention is a version for offset printing which uses dampening water, therefore, as for a sensitization layer, a hydrophilic property and a water resisting property (don't melt into dampening water) are called for. When a part of this sensitization layer begins to melt into dampening water during printing, dampening water will be polluted and various problems are caused. For example, a surfactant begins to melt, emulsification of ink is affected, or the wettability of the dampening water to the printing version is influenced, a greasing is caused as a result or the fall of the impression nature of ink is caused. [ that PH of dampening water changes ] Removing finely with the filter of dampening water is difficult for the effluent from a sensitization layer, and since it needs to exchange dampening water frequently, it becomes an operator's burden. Furthermore, when the effluent affects pH of dampening water, the printed matter by which management was stabilized difficultly is not obtained. Therefore, few hydrophilic effluents from the original edition used for printing cannot cause a printing trouble easily, so that there are.

[0044] The elution volume measuring method from the [hydrophilic component elution volume] version cuts down the printing original edition in fixed area, for example, 10cm angle, turns a sensitization layer side down and dips the printing original edition in the glass container petri dish into which 20ml of deionized water was put for 5 minutes under a room temperature. The water solution after taking out the printing original edition is put into the eggplant flask which measured weight beforehand, and the weight of the hydrophilic component effluent which carried out evaporation to dryness by the evaporator, and remained in the flask is measured. As a result of measuring by such approach, it is desirable for the hydrophilic component elution volume from the printing original edition after dipping in room temperature sewage for 5 minutes to be two or less 0.1 g/m. They are two or less 0.05 g/m still more desirably.

[0045] Partially, fuse, and an emulsion welds, or some or all of a hydrophilic polymer, or a cross linking agent and a hydrophilic additive decomposes, and the sensitization layer of the part which irradiated light by [an oleophilic change] and exposure changes from a hydrophilic property to lipophilic (ink) nature. Therefore, actuation of development, wiping, etc. is not needed after exposure.

[0046] Partially, fuse, and a polymer emulsion welds the sensitization layer of the part to which the sensitization layer irradiated light by exposure in this invention, or the hydrophilic substituent of a hydrophilic polymer, or a cross linking agent and a hydrophilic additive decomposes it, and it is presumed that it changes from a hydrophilic property to lipophilic (ink) nature. Therefore, actuation of development, wiping, etc. is not needed after exposure. Moreover, when a sensitization phase decomposes partially, gas is generated and a sensitization layer may foam. And the sensitization layer of the exposure section may upheave rather than the unexposed section by foaming. Even when the sensitization layer has upheaved by foaming, if printing is started, this upheaval may decrease with printing pressure, or it may be lost.

[0047] The wavelength of the light used for exposure of the printing original edition of this invention is 700–1200nm, and should just use the light which agrees in the absorption wavelength region of a light absorption agent in this wavelength region. As the light source used for exposure, the light source of high power is [ that it is easy to use it ] suitable. especially the exposure machine that laser and the laser which has oscillation wavelength were desirable in the 800–1100nm wavelength region, for example, the high power semiconductor laser and the 1064nm YAG laser which are 830nm were desirable in it, and carried such laser in it from this point — the so-called thermal — business — the commercial scene is already presented as a plate setter (exposure machine).

[0048]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown.

[0049]

[Example 1] (Composition of the hydrophilic polymer A) 400g of water is put into a 1000ml flask, and after carrying out bubbling of the nitrogen and removing dissolved oxygen, a temperature up is carried out to 80 degrees C. Continuation dropping of the monomer solution which becomes a flask from acrylamide 90g, hydroxyethyl acrylate 10g, and 67g of water with a sink about nitrogen gas, and the water solution of an initiator which dissolved potassium persulfate 0.5 g in 50g of water was separately carried out over 3 hours, maintaining an internal temperature at 80 degrees C. It is pH with the aqueous ammonia solution after water 150 g Adding to the last which carried out the polymerization at 90 more degrees C for 2 hours after continuing a polymerization at 80 degrees C after dropping termination for 2 hours 4.5 It adjusted and the water solution of a hydrophilic polymer was compounded. As for the water solution of this polymer, the viscosity of 8000 mPa·s and solid content was 15 % of the weight.

[0050] Next, the above-mentioned hydrophilic polymer A by solid content 40 % of the weight, (Photosensitive constituent) Emulsion super FREX 700 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku urethane system emulsion) by solid content 40 % of

the weight, Cymel 350 (methylation melamine resin made from Mitsui SAITEKKU) by solid content as a cross linking agent 20 % of the weight, It stirred by DISUPA until it mixed 2 % of the weight of Neocol YSK (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku dialkyl sulfo succinate sodium) as a hydrophilic additive the cyanine dye IR125(product made from bitter taste loss) 5% of the weight dissolved in the water 100 weight section and became homogeneity.

[0051] (Creation of the printing original edition) After using wire bar #10 for 188mm polyester film and applying the above-mentioned photosensitive constituent to homogeneity at it, it dried by 120 \*\* for 1 hour, the sensitization layer of about 2-micrometer thickness was formed, and the original edition for printing was created.

[0052] (Evaluation) In order to evaluate a printing property, condensing 830nm semi-conductor leather light for this version, light was scanned and information was recorded. The part which irradiated laser light was colored gray from green. sensibility — about 350 mJ/cm<sup>2</sup> it was . When the front face of this version was observed with the electron microscope, also in the example, the sensitization layer of the exposure section became the configuration which was fused, and had upheaved more faintly than the non-Records Department. Moreover, the decomposition product was not deposited even if it observed the circumference of the exposure section under the microscope. This exposed version was set to the offset press (Shinano Kenshi card printing machine PUREKU star ARX010) using dampening water, and it printed using coat paper.

[0053] (Flow measuring method of a hydrophilic component) A photosensitive constituent side is turned down and dipped in the glass petri dish into which the printing version was cut down for 10cm around, and it went 20ml of deionized water for 5 minutes. After taking out, evaporation to dryness of the water solution is carried out, and weight is measured. Ink is not attached to the non-irradiated section of light at all, on the other hand, ink fully adheres to the exposure section, and the printing version of an example 1 does not have the printing defect considered to be based on a decomposition product, either, and beautiful printing of it was completed. Moreover, the halftone dot and the thin line have printed finely by 175 lines. Moreover, even if it printed 10,000 sheets, there was no generating of a greasing. In addition, even if it dealt with the version under the usual \*\* room, the problem was not produced at all. Furthermore, the flow of a hydrophilic component was 0.0005g (0.05 g/m<sup>2</sup>).

[0054] [Examples 2-5]

(Hydrophilic polymers B and C) In composition of the hydrophilic polymer of an example 1, it compounded using the following monomers.

Hydrophilic polymer B Acrylamide 70 % of the weight Hydroxyethyl acrylate 5 % of the weight Acrylic acid 25 % of the weight Polymerization initiator V-50 (aquosity azo system Wako Pure Chem product) Hydrophilic polymer C Acrylamide 40 % of the weight Hydroxyethyl acrylate 10 % of the weight Methoxy tetraethylene glycol acrylate 25 % of the weight Radio-and-TV mull S1805 % of the weight Ethyl acrylate The hydrophilic polymer of weight % shown in Table 1 below 20% of the weight, Naphthalocyanine dye was used for the solution which consists of the emulsion of the class shown in Table 1, and weight %, a cross linking agent, an additive, and 100 % of the weight of water as a light absorption agent, and the photosensitive constituent was made by the same approach as an example 1. The loadings in Table 1 express weight % of solid content.

[0055]

[Table 1]

表-1

混合比(重量%)					
	親水性ポリマー	疎水性ポリマー	架橋剤	色素	親水性添加剤
実施例1	ポリマーA 40	スーパーフレックス700 40	サイメル350 20	IR125 5	ネオコールYSK 2
実施例2	ポリマーB 50	スーパーフレックス700 20	エラストロンF8879 30	IR140 3	ホイス530 1
実施例3	ポリマーB 20	スーパーフレックス750 60	サイメル385 20	IR125 10	ベレックスTR 0.3
実施例4	ポリマーB 20	UD500 60	エボクロスWS700 20	IR125 10	エアロゾル501 0.3
実施例5	ポリマーC 40	スーパーフレックス410 40	サイメル701 20	IR140 5	エアロゾル501 0.3

スーパーフレックス700、750:第一工業製薬製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ

芳香族イソシアネート・エステル系

スーパーフレックス410:第一工業製薬製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ

無黄変型カーボネート系

UD500、350:三井化学製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ

エラストロンF-8879D:第一工業製薬製水系架橋改質剤

サイメル350、385、701:三井サイテック製メチロールメラミン型架橋剤

エボクロスWS-700:日本触媒製オキサリル環含有架橋剤

IR125、140:アクリロイド色素

ネオコールYSK:第一工業製品製ジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム

ホイス530:花王製特殊ボリカルボン酸高分子型界面活性剤

ベレックスTR:花王製ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム

エアロゾル501:三井サイテック製モノエステルスルホコハク酸混合物界面活性剤

エバン420:第一工業製薬製ボリオキシエチレン系界面活性剤

[0056] Next, the photosensitive constituent was applied to the aluminum plate of the thickness of 0.2 mm which applied UD500 [ with a thickness of 2 micrometers ] (an urethane system emulsion, Mitsui Chemicals make) as a primer beforehand for adhesive improvement, and was heated 120 degrees C for 5 minutes, it dried by 120 \*\* for 1 hour, and the original edition for printing which has a sensitization layer with a thickness of 3 micrometers was created. Using this version, it exposed by the same approach as an example 1, and observation and printing evaluation of the exposure section were performed. When observed by SEM, as for droplets, such as a decomposition product, neither of the versions was observed around the exposure section.

[0057] As shown in Table -2, the evaluation result of printing excelled [ version / of examples 2-5 ] in printing nature and print durability. What does not fulfill the conditions of this invention had the hydrophilic polymer and the high rate of elution of a hydrophilic additive. Therefore, print durability is low, the greasing occurred gradually, and although the rate of elution of a hydrophilic component was low, since the hydrophilic property was low, the whole surface carried out the greasing of it, and beautiful printing of it was completed, and it had that of an inside potato. Moreover, even if it dealt with any version under the usual \*\* room, the problem was not produced at all.

[0058]

[Table 2]

表-2

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	親水成分溶出率 (g/100cm <sup>2</sup> )	耐刷性 (1万枚)	地汚れ
実施例1	350	0.0005	0.05	○
実施例2	400	0.0002	0.02	○
実施例3	250	0.0001	0.01	○
実施例4	250	0.0001	0.01	○
実施例5	300	0.0003	0.03	○

[0059]

[Effect of the Invention] Since the hydrophilic component contained in the printing version, especially a hydrophilic additive cannot be eluted easily, there is little contamination of dampening water and generating of the dust of the version origin does not have it, either. Moreover, even if it carries out continuation printing, it is hard to carry out a greasing. Since there is furthermore no need of carrying out alkali development and dampening water development, at the time of printing, it is the easy printing version of handling.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-362052  
(P2002-362052A)

(43)公開日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
	7/004	5 0 1	5 0 1 2 H 1 1 4
		5 2 1	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-172372(P2001-172372)

(22)出願日 平成13年6月7日 (2001.6.7)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 鈴木 純子

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 真田 隆幸

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 広瀬 純夫

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 オフセット平版印刷用の版

(57)【要約】

【解決手段】 基板上に直接又は他の層を介して、親水性ポリマー、ポリマーエマルジョン、架橋剤、光吸収剤及び親水性添加剤を含有する感光性組成物からなる親水性樹脂感光層を非画像部とする平版印刷用原版。

【効果】 本発明の印刷版は、感光性組成物を5分間浸した後の親水成分の溶出量が0.1g/m<sup>2</sup>以下であるため、湿し水を汚染し難くゴミの発生も殆どない。さらに明室での取り扱いができ、現像や、拭き取り等の操作が不要で、且つ感度、解像度、耐刷性に優れる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に直接又は他の層を介して、親水性ポリマー、ポリマーエマルジョン、700～1200nmに吸収を持つ色素、架橋剤及び親水性添加剤を含有する感光性組成物からなる親水性樹脂感光層を非画像部とする印刷原版において、その印刷原版を室温下、水に5分間浸した後の親水成分溶出量が0.1g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とするダイレクトオフセット印刷用原版。

【請求項2】親水性添加剤が陰イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のダイレクトオフセット印刷用原版。

【請求項3】親水性添加剤がスルホ琥珀酸系界面活性剤であることを特徴とする請求項1及び2記載のダイレクトオフセット印刷用原版

【請求項4】レーザー照射によって親水性樹脂感光層が親油性に変化することを特徴とする請求項1、2及び3記載のダイレクトオフセット印刷用原版

【請求項5】親水性樹脂感光層にレーザー照射後、現像を行うことなく印刷に使用できることを特徴とする請求項1、2、3及び4記載のダイレクトオフセット印刷版

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷用の版、明室でも取り扱うことができ、版に直接レーザー光で描画でき、感度に優れ、且つ現像や拭き取り等の操作が不要で、解像度、網点再現性、耐刷性等の種々の印刷特性に優れた平版印刷用の版、特に近赤外領域の光に感光し、湿し水を用いるオフセット印刷用の版に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】最近の情報のデジタル化技術の進歩とレーザーの高出力化に伴い、レーザーを走査して直接刷版に描画して製版する、CTP対応の印刷版が実用化されている。特に近赤外レーザーを用いたシステムは明室で印刷版の取り扱いができるため近年着実に広がってきた。

【0003】すでに市販されている近赤外レーザー対応CTP用印刷版は従来のPS版のようにアルカリ現像をするものが多い。しかし、近赤外レーザーはレーザーパワーを上げることができるために、アルカリ現像でレーザー照射部、又は未照射部を溶出し取り除く方法を用いない、新しいメカニズムで製版することが可能である。

【0004】現像処理の不要な版として、特開平7-314934号公報にチタン又はチタン酸化物等の無機系の光吸收層の上にシリコーン樹脂の撥印層を積層した構成の版が開発されている。すでに市販されているが、この版はシリコーン樹脂層がインクをはじき非画線部となり、近赤外レーザーの照射により画線部が形成される。しかし、レーザーの照射だけでは照射部のシリコーン樹脂層は除去されず、印刷の前に照射部のシリコーン樹脂層を除去するために拭き取り操作を必要とする。

もしこのシリコーン樹脂の拭き取りが不十分な場合は照射部、すなわち画線部にインクが十分に付着せず、欠陥が生じうまく印刷できない。

【0005】また、例えば、特開平6-199064号公報には、基板上にニトロセルロースにカーボンブラックを分散した光吸收層とその上に親水層又は撥印層を積層してなる版が開示されている。この版は光吸收層の熱分解により光吸收層とその上の親水層又は撥印層が取り除かれ、親印層の基体表面を露呈させるアブレーションによる露光方法である。この版は明室でも取り扱うことができ、現像処理は不要であるが、親水層又は撥印層は光を吸収せず、光吸收層からの熱により加熱される。そのために光吸收層及びその上の親水層又は撥印層の除去に多大なエネルギーを必要とするため、露光に長い時間、又は高パワーを必要とするだけでなく、親水層や撥印層が分解するには該層の温度上昇が不十分で、該層は殆ど分解することではなく、光吸收層の熱分解の際に発生する力により強引に吹き飛ばされる。従って、除去された親水層又は撥印層に由来する微小な粉塵や光吸收層の分解物に由来する粉塵が大量に版の露光部の周辺に飛散堆積し、未露光部に於いては該粉塵の付着によりインクが付着しない性質が低下して、地汚れや印刷欠陥を起こす。さらに、印刷中に該粉塵が徐々に版から剥離し印刷物に転写されるという欠点があった。

【0006】また、特開平9-127683号公報では自己分散性熱可塑性樹脂を用いたアルカリ現像を行わない版が報告されている。これはレーザー未照射部分の樹脂を湿し水で溶解し取り除く、「湿し水現像」によって基板の陽極酸化アルミ表面を露出する方法である。印刷機内で湿し水ローラーで未露光部を取り除くため、湿し水を循環ろ過をしようとも、水に溶解する不純物量が増えるため地汚れが発生しやすくなる。また頻繁に湿し水を交換する必要があるため作業者への負担がかかる。さらにインクローラーやプランケットの汚染も生じるためゴミの問題は免れない。これらに加え、印刷機に版を取り付け、湿し水現像後すぐに印刷するので、陽極酸化アルミ表面にガム引きを行うことができない。よって非画線部の親水性が不十分で、地汚れを引き起こす。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来のCTP用の印刷版はレーザー照射部や未照射部の除去の際取り残しやゴミの発生によるトラブル、湿し水の汚染等種々の問題点を抱えており、これらの問題点を改良したCTP用の版の開発が強く望まれていた。即ち、本発明の課題は、レーザー照射部が親水性から親油性に変化する感光層を有する版であり、印刷時に湿し水によって親水性成分が溶出し難く、表面の親水性が長時間印刷後も変化しない印刷版を提供することである。さらに明室で

取り扱うことができ、現像や拭き取り操作が不要で、且つ感度、解像度、地汚れ、印刷欠陥等の種々の印刷特性に優れたCTP用の印刷版、及びその版の感光層に用いられる感光性組成物を開発することである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記した課題を解決するために銳意検討を行い、本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明は、以下の事項により特定する事が出来る。

【0010】(1) 基板上に直接又は他の層を介して、親水性ポリマー、ポリマーエマルジョン、700~1200nmに吸収を持つ色素、架橋剤及び親水性添加剤を含有する感光性組成物からなる親水性樹脂感光層を非画像部とする印刷原版において、その印刷原版を室温下、水に5分間浸した後の親水成分溶出量が0.1g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とするダイレクトオフセット印刷用原版。

【0011】(2) 親水性添加剤が陰イオン系界面活性剤であることを特徴とする(1)に記載のダイレクトオフセット印刷用原版。

【0012】(3) 親水性添加剤がスルホ琥珀酸系界面活性剤であることを特徴とする(1)及び(2)記載のダイレクトオフセット印刷用原版。

【0013】(4) レーザー照射によって親水性樹脂感光層が親油性に変化することを特徴とする(1)、

(2) 及び(3)記載のダイレクトオフセット印刷用原版。

【0014】(5) 親水性樹脂感光層にレーザー照射後、現像を行うことなく印刷に使用できることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)及び(4)記載のダイレクトオフセット印刷版である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明に於ける印刷用原版は、基板上に直接又は他の層を介して、水に不溶な感光性組成物を有するものである。

【0016】【感光性組成物】まず、本発明に於ける印刷用原版の感光層を形成する感光性組成物について説明する。感光性組成物は親水性ポリマー、ポリマーエマルジョン、700~1200nmに吸収をもつ色素、架橋剤及び親水性添加剤を含有してなる。ここでいう親水性ポリマーとは、水に完全に溶解するものだけでなく、水と任意の比率に混合できる有機溶剤に溶解しその溶液を水に溶解することが可能なものの、水を吸着するものや吸収して膨潤するものも含む。親水性ポリマーの例としては「新・水溶性ポリマーの応用と市場」シーエムシーなどに記載のものが使用できる。具体的には以下のようなものがある。

【0017】【親水性ポリマー】親水性ポリマーとしては、アミド基、カルボキシル基及びそのアルカリ金属又

はアミン塩、水酸基、スルホン酸基及びその塩、アミノ基及びその塩、ホスホン酸基及びその塩、スルホンアミド基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等の親水性置換基を側鎖に有するポリマー、更にポリオキシエチレン系ポリマー、ポリオキシプロピレン系ポリマー、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン系ポリマー、セルロース系ポリマー、ゼラチン等が挙げられる。これらの親水性ポリマーの中でも、本発明に於いては、感光性組成物を刷版の感光層に用いた場合、感光層には耐水性が求められ、架橋等により水に不溶化する必要があり、この水に不溶化のし易さ等の点から、該親水性ポリマーは、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基及び水酸基から選ばれる親水性置換基を1種又は2種以上側鎖に有するポリマー、例えば、前記した親水性置換基を側鎖に有する不飽和モノマーを1種又は2種以上重合したポリマーやポリビニルアルコール系ポリマー、セルロース系ポリマー、ゼラチン等好ましい。

【0018】前記した親水性置換基を側鎖に有する不飽和モノマーを1種又は2種以上重合したポリマーに於いて用いられる不飽和モノマーを具体例に説明すると、アミド基を側鎖に有する不飽和モノマーとしては、無置換又は置換の(メタ)アクリルアミド、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の二塩基酸のアミド化モノマー、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。無置換又は置換(メタ)アクリルアミドのより具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、スルホン酸プロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられる。また、前記イタコン酸等の二塩基酸のアミド化モノマーの場合は一方のカルボキシル基がアミド化されたモノアミド、両方のカルボキシル基がアミド化されたジアミド、更に一方のカルボキシル基がアミド化され、他方のカルボキシル基がエステル化されたアミドエステルであってもよい。

【0019】カルボキシル基を側鎖に有する不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物等の二塩基不飽和酸やこれら二塩基不飽和酸のモノエステル、モノアミド等のカルボキシル基含有不飽和モノマー等が挙げられる。これらのカルボキシル基を有するモノマーに於いては、該カルボキシル基は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基や

アンモニアやアミン類で中和されていても良い。又、重合してから中和しても良い。

【0020】スルホン酸基を側鎖に有する不飽和モノマーとしては、ビニルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸、イソプロペニルメチルスルホン酸、（メタ）アクリル酸にエチレンオキシド、又はプロピレンオキシドを付加したアルコールの硫酸エステル（例えば、三洋化成工業（株）のエレミノールRS-30）、（メタ）アクリロイロキシエチルスルホン酸、モノアルキルスルホ琥珀酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル（例えば、三洋化成工業（株）のエレミノールJS-2、花王（株）のラテムルS-180、又はS180A）、モノアルキルスルホ琥珀酸エステルとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物、及び日本乳化剤（株）のAntox MS60等が挙げられる。これらのスルホン酸基を有するモノマーに於いては、該スルホン酸基は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基やアンモニアやアミン類で中和されていても良い。又、重合してから中和しても良い。

【0021】ホスホン酸基を側鎖に有する不飽和モノマーとしては、ビニルリン酸、リン酸モノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート、リン酸モノアルキルエステルのモノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのホスホン酸基を有するモノマーに於いては、該ホスホン酸基は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基やアンモニアやアミン類で中和されていても良い。又、重合してから中和しても良い。

【0022】また、水酸基を有する不飽和モノマーとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び、これらの（メタ）アクリレートにエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加したモノマー、メチロール（メタ）アクリルアミドや該メチロール（メタ）アクリルアミドとメチルアルコールやブチルアルコールとの縮合物であるメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【0023】尚、本発明に於ける前記“（メタ）アクリル”、“（メタ）アクリレート”、“（メタ）アクリロイル”等の記載はそれぞれアクリルとメタクリル、アクリレートとメタアクリレート、アクリロイルとメタアクリロイルの両者を意味する。

【0024】ポリビニルアルコール系ポリマーを更に詳細に説明すると、酢酸ビニルやプロピオニ酸ビニル等の脂肪酸ビニルモノマーのホモポリマーやコポリマーを完全又は部分加水分解して得られるポリマー、及びこのポリマーの部分ホルマール化、アセタール化、ブチラール化ポリマー等が挙げられる。

【0025】【架橋剤】本発明に於ける印刷用原版は、基板上に感光性組成物を含有する水に不溶の感光層を有する。感光層を水に不溶にするには、通常は架橋剤を用いて親水性ポリマーを三次元架橋する。架橋する場合、通常親水性ポリマーに架橋剤と反応する架橋性官能基を導入しなければならない。架橋性官能基の具体例としては、用いる架橋剤の種類により異なるが、例えば、水酸基、カルボキシル基及びそのアルカリ金属やアミン塩、スルホン酸基及びそのアルカリ金属やアミン塩、リン酸基及びそのアルカリ金属やアミン塩、アミド基、アミノ基、イソシアート基、グリシジル基、オキサゾリン基等が挙げられる。これらの架橋性官能基を導入するにはこれらの官能基を有する不飽和モノマー、例えば前記した水酸基を有する不飽和モノマー、カルボキシル基を有する不飽和モノマー、またスルホン酸基を有する不飽和モノマーを、更に、グリシジル基を有する不飽和モノマーとしてはグリシジル（メタ）アクリレート等を共重合すればよい。

【0026】更に、本発明の親水性ポリマーに於いては、前記親水性置換基を有する不飽和モノマー、架橋性官能基を有する不飽和モノマー以外に、本発明の効果を更に向上させるために、その他の共重合可能不飽和モノマーを共重合することもできる。共重合可能不飽和モノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メトキシ（C1～C50）エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソポロニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0027】本発明の親水性ポリマーを架橋するのに用いられる架橋剤としては、前記親水性ポリマーと架橋反応して親水性ポリマーを水に不溶性にすることにより感光層の耐水性を向上させるものであればよい。架橋剤と官能基の組み合わせについては金子東助、山下晋三編

「架橋剤ハンドブック」大成社（昭和56年）に記載の反応を用いることができる。例えば、親水性ポリマー中の架橋性官能基であるカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、グリシジル基、場合によってはアミド基と反応する公知の多価アルコール化合物類、多価カルボン酸化合物やその無水物類、多価グリシジル化合物（エポキシ樹脂）類、多価アミン化合物類、ポリアミド樹脂類、多価イソシアート化合物類（ブロックイソシアート類を含む）、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂、グリオキザール等が挙げられる。本発明に於いては前記した架橋剤

の中でも、硬化速度と感光性組成物の安定性や感光層の親水性と耐水性のバランス等から公知の種々の多価グリシジル化合物（エポキシ樹脂）、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂、多価アミン化合物やポリアミド樹脂等のエポキシ樹脂用の硬化剤、グリオキザールが好ましい。アミノ樹脂としては、公知のメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアニン樹脂やグリコールウリル樹脂等やこれら樹脂の変性樹脂、例えばカルボキシ変性メラミン樹脂等が挙げられる。また、架橋反応を促進するために、前記したグリシジル化合物を用いる際には3級アミン類を、アミノ樹脂を用いる場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、塩化アンモニウム等の酸性化合物を併用しても良い。

【0028】[ポリマーエマルジョン] 本発明の感光性組成物に用いられるポリマーエマルジョンはポリマー微粒子が水に分散した溶液を指し、自己乳化型でも強制乳化型でもよい。これは乳化重合、懸濁重合、グラフト重合等で作られる。ウレタンエマルジョン、（メタ）アクリル樹脂系エマルジョン、スチレン系、酢酸ビニル系、塩化ビニリデン系エマルジョン等、共役ジエン系ブタジエンゴム系エマルジョン等が挙げられる。これらに用いられるモノマーは1種類だけでなく2種類以上を用いてもよい。これらを添加した場合は感光層は架橋した親水性ポリマー相とこれらの親油性樹脂相との相分離構造となる。

【0029】[色素] 本発明の感光性組成物においては、光吸収剤として、明室での取り扱いを可能にするために、700～1200nm、特に市場に供されている高出力半導体レーザーの発振波長である800～860nmに吸収域を有し、且つ感度、分解特性等に優れる点から有機色素が望ましい。有機色素としては、シアニン系化合物、ポリメチン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、アゾ系化合物、ベンゾキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、ジチオール金属錯体類、ジアミンの金属錯体類等が挙げられる。また、2種類以上の色素を混合してもよい。さらにカーボンブラック等の無機光吸収剤と併用してもよい。

【0030】本発明の光吸収剤はレーザー光を吸収すると多量の発熱を伴いながら急激に分解が起こる。その熱によって感光層のエマルジョンを溶融したり親水性ポリマーの親水性置換基や主鎖の一部の分解が起り、感光層の親水性を親油（インク）性に変えることができる。そのため分解物の堆積が少なく、画線部の強度も低下しない。

【0031】本発明に用いられる光吸収剤が使用する親水性ポリマーに不溶の場合、感光性組成物に用いる場合は分散して用いることが可能である。分散した際の該化合物の粒子径は、刷版の感光層の膜厚、解像度によるが、通常は平均で0.5μm以下が好ましい。分散する方

法は、例えばサンドミル、ペイントシェーカー、3本ロール、及びスラリーを加圧下に高速で衝突させる方法等がある。

【0032】[親水性添加剤] 本発明に用いられる親水性添加剤としては、水や有機溶媒に溶解するものが望ましい。この親水性添加剤によって印刷版表面の親水性を高め、印刷開始後すぐに湿し水が表面に付くような作用をするものであればどのような化合物でも使用できるが、特に界面活性剤や表面改質剤と呼ばれているものが特に好ましい。現在さまざまな親水性添加剤が入手できるが、「特殊機能界面活性剤」シーエムシー出版（1986）記載の親水性界面活性剤使用可能である。具体例を以下に示す。

【0033】非イオン性活性剤としてはポリエチレングリコール型、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリプロピレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等や、多価アルコール型例えばアルキルアルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、やし油やひまし油を原料とした活性剤、ポリエチレングリコール、アルキルフェニルエーテルやアルキルエーテル、アルキルアリルエーテル、ラウリルエーテル系の活性剤等がある。また陽イオン系活性剤としては第1級アミン塩系、第2級アミン塩系、第3級アミン塩系、第4級アンモニウム塩系、四級ピリジニウム塩系、ラウリルイミダゾリン系、アルキルアミン系等がある。両性活性剤としてはアルキルベタイン系、アミノ酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、りん酸エステル型、アミンオキシド型、ポリオキシエチレンアルキルアミン型、ポリアルキレンポリアミン型、ポリエチレンイミン型、カルボン酸型、硫酸エステル型等の両イオン性のものが使用できる。また陰イオン系活性剤としてはスルホン酸塩系、例えばアルキルフェニルスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウムやジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム等がある。また、カルボン酸塩系、例えばジアルキル琥珀酸エステルナトリウム、モノアルキルコハク酸エステルナトリウム、ポリカルボン酸等がある。硫酸エステル塩系、例えばアルキルジフェニル硫酸オキシド、アルキル硫酸エステル、高級アルコール硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エーテルナトリウムまたはアンモニウム等が挙げられる。また、りん酸エステル塩系、例えばア

ルキルエーテルりん酸エステルナトリウムやアルコールりん酸エステルナトリウム等が使用できる。特にジアルキル琥珀酸エステルナトリウムやモノアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム系は感光層表面が水に濡れても溶出しにくいため特に好ましい。さらに2種類以上の添加剤を同時に用いてもよい。

【0034】【感光層の組成】本発明の感光性組成物について、親水性ポリマー、ポリマーエマルジョン、架橋剤、光吸収剤及び親水性添加剤の使用割合は刷版の感光層の親水性と耐水性のバランスや種々の印刷特性の点から、固形分で親水性ポリマー97～10重量%、ポリマーエマルジョン80～10重量%、架橋剤3～50%、及び光吸収剤と親水性添加剤は前記親水性ポリマー、ポリマーエマルジョンと架橋剤の固形分の合計100重量%に対しそれぞれ2～20重量%、0.01～5重量%が好ましい。さらに好ましくは親水性ポリマー50～20重量%、ポリマーエマルジョン70～420重量%、架橋剤5～240%、及び光吸収剤と親水性添加剤は前記親水性ポリマー、ポリマーエマルジョンと架橋剤の固形分の合計100重量%に対しそれぞれ5～15重量%、0.1～4重量%が好ましい。光吸収剤が2重量部未満の場合は感度が低くて好ましくなく、20重量部を越えても予想以上に感度が高くなることはなく経済性で不利になり好ましくない。また、親水性添加剤架橋剤が0.01重量部より少ないと感光性組成物表面の親水性が低く印刷ができなくなる場合があり、5重量部より多いと感光性組成物の架橋に悪影響を与える場合がある。

【0035】本発明に於いては、刷版の感光層の露光部の親水性と耐水性のバランス、エマルジョンとの混ざりやすさや種々の印刷特性の点から、親水性ポリマーは、アミド基及び水酸基を有する不飽和モノマーの部分が20～100重量%、架橋性官能基を有する不飽和モノマーの部分が0～60重量%、及びその他の不飽和モノマーの部分が0～50重量%からなるポリマーが好ましく、更に好ましくは、アミド基及び水酸基を有する不飽和モノマーの部分が40～100重量%、架橋性官能基を有する不飽和モノマーの部分が0～50重量%、及びその他の不飽和モノマーの部分が0～50重量%である。但し、親水性置換基がアミド基だけの場合は、アミド基を有する不飽和モノマーの部分が40～97重量%、架橋性官能基を有する不飽和モノマーの部分が3～50重量%、及びその他の不飽和モノマーの部分が0～50重量%からなるポリマーが好ましく、更に好ましくは、アミド基を有する不飽和モノマーの部分が50～95重量%、架橋性官能基を有する不飽和モノマーの部分が5～40重量%、及びその他の不飽和モノマーの部分が0～50重量%である。尚、アミド基、水酸基を有する不飽和モノマーは、親水性置換基を有する不飽和モノマーであり、且つ架橋性官能基を有する不飽和モノマー

でもあるが、前記の親水性ポリマーの組成に於いては、アミド基、カルボキシル基、水酸基、及びスルホン酸基を有する不飽和モノマーは親水性置換基を有する不飽和モノマーとみなし、架橋性官能基を有する不飽和モノマーとしては計算しないものとする。

【0036】【基板】本発明の平版印刷用原版に於いては基板に前記した感光性組成物を含有する水に不溶性の感光層を設けてなるが、この際用いられる基板の具体例としてはアルミ板、鋼板、ステンレス板、銅板等の金属板やこれら金属の合金板、ポリエチレン、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS樹脂、酢酸セルロース等のプラスチックフィルムや紙、アルミ箔ラミネートした紙、金属蒸着紙、プラスチックフィルムラミネート紙等が挙げられる。これらの基板の厚さは特に制限はないが通常100～500μm程度である。また、これらの基板は密着性の改良等のために酸化処理、リン酸亜鉛処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。特に、取り扱いが容易であり、さびにくく安価であるアルミ板が望ましい。さらにアルミ板を用いると長時間印刷を行っても基板が伸びることがないので4色以上のカラー印刷に適している。

【0037】また、感光層との密着性を改良したり、熱の拡散を防止したりするためにポリマーで下地層を用いてもよい。この場合基板と感光層との密着し、機械的強度のあるポリマーならば使用できる。下地層は架橋してもよいし架橋しなくてもよい。また、有機溶媒に溶解して塗布してもよい。

【0038】【感光層の製造】前記基板に感光層を設けるには、本発明の感光性組成物を含有する溶液を基板に塗布し、乾燥、硬化すればよい。塗布する方法としては塗布する溶液の粘度や塗布速度等によって異なるが、通常例え、バーコーター、ロールコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、カーテンフローコーティング、ダイコーティング、ディップコーティングやスプレー法等を用いれば良い。

【0039】この際、塗布溶液の消泡のためや、塗布膜の平滑化のために塗布溶液に消泡剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、カップリング剤等の各種添加剤を用いても良い。

【0040】また、感光層の耐水性等の特性を改良するために有機や無機のフィラーを用いてもよい。これらを添加した場合は感光層は架橋した親水性ポリマー相とこれらの親油性樹脂相との相分離構造となる。

【0041】感光性組成物の溶液を塗布した後、加熱して乾燥及び親水性ポリマーを架橋する。加熱温度は通常50～200℃程度である。該感光層の膜厚は特に制限はないが、通常0.5～10μm程度が好ましい。

【0042】本発明の印刷用原版に於いては、感光層を成膜した後、該感光層を保護するために感光層の上にフ

イルムを積層しても良い。

【0043】〔感光層の性質の概要〕 次に本発明の感光層に関して詳しく説明する。本発明の平版印刷用の版は湿し水を用いるオフセット印刷用の版であり、従って感光層は親水性と、耐水性（湿し水に溶けないこと）が求められる。印刷中湿し水にこの感光層の一部が溶け出した場合、湿し水が汚染されてしまい種々の問題を引き起こす。例えば、湿し水のPHが変化したり、界面活性剤が溶け出したりして、インクの乳化に影響を与えたり、印刷版への湿し水の濡れ性に影響したりして、結果的に地汚れを起こしたり、インクの着肉性の低下を引き起こしたりする。感光層からの溶出物は湿し水のろ過装置によつてきれいに取り除くことが難しく、頻繁に湿し水を交換する必要があるため作業者の負担になる。さらに、その溶出物が湿し水のpHに影響を与える場合、管理が難しく安定した印刷物が得られない。よつて印刷に用いる原版からの親水性溶出物は少ないほど印刷トラブルを引き起こしにくい。

【0044】〔親水成分溶出量〕 版からの溶出量測定方法は、印刷原版を一定面積、例えば10cm角に切り出し、脱イオン水20mlを入れたガラス製容器シャーレにその印刷原版を感光層側を下にして室温下5分間浸す。印刷原版を取り出した後の水溶液を予め重量を測定したナスフラスコに入れ、エバボレーターで蒸発乾固しフラスコに残った親水成分溶出物の重量を測定する。このような方法で測定した結果、室温下水に5分間浸した後の印刷原版からの親水成分溶出量が0.1g/m<sup>2</sup>以下であることが望ましい。さらに望ましくは0.05g/m<sup>2</sup>以下である。

【0045】〔親油性への変化〕 そして露光により光を照射した部分の感光層は部分的にエマルジョンが溶融、融着したり親水性ポリマーや架橋剤、親水性添加剤の一部または全部が分解し、親水性から親油（インク）性に変化する。従つて、露光後には現像や拭き取り等の操作を必要としない。

【0046】本発明に於いては感光層が露光により光を照射した部分の感光層は部分的にポリマーエマルジョンが溶融、融着したり、親水性ポリマー、架橋剤、親水性添加剤の親水性置換基が分解し、親水性から親油（インク）性に変化すると推定される。従つて、露光後には現像や拭き取り等の操作を必要としない。又、感光層が部分的に分解した際に、ガスを発生して、感光層が発泡することもある。そして露光部の感光層は発泡により未露光部よりも隆起することもある。感光層が発泡により隆起している場合でも、印刷を開始すると印圧により該隆起は減少したり、無くなることもある。

【0047】本発明の印刷原版の露光に用いられる光の波長は700～1200nmであり、この波長域の中で、光吸収剤の吸収波長域に合致する光を用いればよい。露光に用いる光源としては、使用しやすく高出力の

光源が適している。この点からはレーザー、特に800～1100nmの波長域に発振波長を有するレーザーが好ましく、例えば830nmの高出力半導体レーザーや1064nmのYAGレーザーが好ましく、これらのレーザーを搭載した露光機は所謂サーマル用プレートセッター（露光機）として既に市場に供されている。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

【0049】

【実施例1】（親水性ポリマーAの合成）1000mlのフラスコに水400gを入れ、窒素をバーリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温する。窒素ガスをフラスコに流しながら、アクリルアミド90g、ヒドロキシエチルアクリレート10g、水67gからなるモノマー溶液と過硫酸カリ0.5gを水50gに溶解した開始剤の水溶液を、内温を80℃に維持しながら、別々に3時間に渡り連続滴下した。滴下終了後80℃で2時間重合を続けた後、更に90℃で2時間重合した、最後に水150g加えた後、アンモニア水溶液でpHを4.5に調整して親水性ポリマーの水溶液を合成した。このポリマーの水溶液は粘度が8000mPa・s、固形分は15重量%であった。

【0050】（感光性組成物）次に上記親水性ポリマーAを固形分で40重量%、エマルジョンスーパークリクス700（第一工業製薬製のウレタン系エマルジョン）を固形分で40重量%、架橋剤としてサイメル350（三井サイテック（株）製のメチル化メラミン樹脂）を固形分で20重量%、水100重量部に溶解したシアニン色素IR125（アクロス製）5重量%、親水性添加剤としてネオコールYSK（第一工業製薬ジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム）2重量%を混合し均一になるまでディスパーでかき混ぜた。

【0051】（印刷原版の作成）188mmのポリエチレンフィルムに上記感光性組成物をワイヤーバー#10を用いて均一に塗布した後、120℃で1時間乾燥し、約2μmの膜厚の感光層を成膜して印刷用原版を作成した。

【0052】（評価）印刷特性を評価するために、この版に830nmの半導体レーザー光を集光しながら光を走査して情報の記録を行つた。レーザー光を照射した部分は緑色から灰色に変色した。感度は約350mJ/cm<sup>2</sup>であった。この版の表面を電子顕微鏡で観察したところ、実施例でも露光部の感光層は溶融したような形状になり、未記録部より微かに隆起していた。また、露光部の周辺を顕微鏡で観察しても分解物は堆積していなかった。この露光した版を湿し水を用いるオフセット印刷機（シナノケンシ製カード印刷機ブレクスターARX010）にセットしてコート紙を用いて印刷を行つた。

【0053】（親水成分の流出量測定法）印刷版を10cm四方に切り出し脱イオン水20ml入ったガラス製シャーレに感光性組成物側を下にして5分間浸す。取り

出した後その水溶液を蒸発乾固し重量を測定する。実施例1の印刷版は光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、且つ、分解物によると思われる印刷欠陥もなく、綺麗な印刷ができた。また、175線で網点、細線がきれいに印刷できた。また、1万枚印刷しても地汚れの発生はなかった。

親水性ポリマーB

アクリルアミド	70重量%
ヒドロキシエチルアクリレート	5重量%
アクリル酸	25重量%
重合開始剤 V-50 (水性アゾ系 和光純薬(株)製品)	

親水性ポリマーC

アクリルアミド	40重量%
ヒドロキシエチルアクリレート	10重量%
メトキシテトラエチレングリコールアクリレート	25重量%
ラテムルS180	5重量%
アクリル酸エチル	20重量%

次に表1に示した重量%の親水性ポリマー、表1に示した種類と重量%のエマルジョン、架橋剤、添加剤及び水100重量%からなる溶液に、光吸收剤としてナフタロシアニン色素を用いて、実施例1と同じ方法で感光性組

尚、版を通常の明室下で取り扱っても全く問題は生じなかった。さらに親水成分の流出量は0.0005g (0.05g/m<sup>2</sup>) だった。

【0054】 [実施例2~5]

(親水性ポリマーB、C) 実施例1の親水性ポリマーの合成に於いて、以下のモノマーを用いて合成した。

成物を作った。表1に於ける配合量は固形分の重量%を表す。

【0055】

【表1】

表-1

混合比(重量%)					
	親水性ポリマー	疎水性ポリマー	架橋剤	色素	親水性添加剤
実施例1	ポリマーA 40	スーパー・フレックス700 40	サイメル350 20	IR125 5	ネオコールYSK 2
実施例2	ポリマーB 50	スーパー・フレックス700 20	エラストロンF8879 30	IR140 3	ホイス530 1
実施例3	ポリマーB 20	スーパー・フレックス750 60	サイメル385 20	IR125 10	ペレックスTR 0.3
実施例4	ポリマーB 20	UD500 60	エボ・クロスWS700 20	IR125 10	エアロゾル501 0.3
実施例5	ポリマーC 40	スーパー・フレックス410 40	サイメル701 20	IR140 5	エアロゾル501 0.3

スーパー・フレックス700、750: 第一工業製薬製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ  
芳香族イソシアネート・エステル系

スーパー・フレックス410: 第一工業製薬製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ  
無黄変型カーボネート系

UD500、350: 三井化学製ウレタンエマルジョン、自己乳化タイプ

エラストロンF-8879D: 第一工業製薬製水系架橋改質剤  
サイメル350、385、701: 三井サイテック製メチロールメラン型架橋剤  
エボ・クロスWS-700: 日本触媒製オキサリリン環含有架橋剤

IR125、140: アクロス製色素

ネオコールYSK: 第一工業製品製ジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム  
ホイス530: 花王製特殊ポリカルボン酸高分子型界面活性剤

ペレックスTR: 花王製ジアルキルスルホカク酸ナトリウム

エアロゾル501: 三井サイテック製モノエステルスルホカク酸混合物界面活性剤

エバン420: 第一工業製薬製オリオキシエチレン系界面活性剤

【0056】 次に接着性向上のために予めプライマーと

して2μmの厚さのUD500 (ウレタン系エマルジョ

ン、三井化学製)を塗布し120℃5分加熱した0.2mmの厚さのアルミ板に感光性組成物を塗布し、120℃で1時間乾燥し、3μmの厚さの感光層を有する印刷用原版を作成した。この版を用いて、実施例1と同じ方法で露光し、露光部の観察及び印刷評価を行った。SEMで観察したところいずれの版も露光部の周辺には分解物等の飛沫は観察されなかった。

【0057】表-2に示すように、印刷の評価結果は実施例2～5の版が印刷性及び耐刷性に優れていた。本發

明の条件を満たさないものは、親水性ポリマーや、親水性添加剤の溶出率が高かった。そのため耐刷性が低く徐々に地汚れが発生したり、親水成分の溶出率は低いものの親水性が低いため全面が地汚れし綺麗な印刷ができないものがあった。また、いずれの版も通常の明室下で取り扱っても全く問題は生じなかった。

### 【0058】

#### 【表2】

表-2

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	親水成分溶出率 (g/100cm <sup>2</sup> )	耐刷性 (1万枚)	地汚れ
実施例1	350	0.0005	0.05	○
実施例2	400	0.0002	0.02	○
実施例3	250	0.0001	0.01	○
実施例4	250	0.0001	0.01	○
実施例5	300	0.0003	0.03	○

### 【0059】

【発明の効果】印刷版に含まれる親水性成分、特に親水性添加剤が溶出しにくいため、湿し水の汚染が少なく、版由来のゴミの発生もない。また、連続印刷をしても地

汚れにくい。さらに印刷時にアルカリ現像や湿し水現像をする必要が全くないため、取り扱いの容易な印刷版である。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA12 AB03 AC08  
AD03 BJ02 BJ03 CB52 CB54  
CC04 CC11 CC17  
2H096 AA06 BA20 CA05 EA04  
2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 DA47  
DA51 DA53 DA58 EA01 EA04  
GA34 GA38